

불포화 고무와 포화 고무를 공가류 및 내오존성

임 원 우[†] · 정 일 태 · 한 민 현

Covulcanization and Ozone resistance for Unsaturated and Saturated Rubbers

Won-Woo Lim[†], Il-Taek Jung, and Min-Hyun Han

요 약

본 실험에서는 공가류와 내오존성을 동시에 만족하는 고무 조성비의 영향에 대하여 검토하였다. 사용한 시편은 NR, SBR, BR, IIR 및 EPDM을 다양한 비율로 블렌딩 한 고무 조성물(시편A), NR/BR/SBR로 구성된 불포화 고무 조성물(시편B)와 NR/IIR/EPDM로 구성된 포화 고무 조성물(시편C)이다. 시편A와 시편B, 시편A와 시편C를 각각 공가류시켜 PAD 접착 시편을 제작하여 박리 강도를 측정하였다. 또한 시편A에 대해서 내오존성을 평가하였다. 시편 A의 불포화 고무 조성중(NR/BR Blend)에 BR보다 NR의 비율이 높을수록 시편B와 시편C와의 접착 강도가 높았고, 또다른 불포화 고무 조성(NR/SBR)에서는 NR보다 SBR 함량이 높을수록 접착 강도는 높았다. 또한 시편A의 조성중에서 NR/BR/IIR/EPDM 조성물 보다 NR/SBR/IIR/EPDM 조성물이 접착성이 우수하였다. 고무 조성중 불포화 고무를 많을수록 접착 강도는 우수하였으나, 내오존성은 다소 열세였다. 불포화 고무와 포화 고무를의 비율이 60/40 정도 일 때 접착 강도와 내오존성이 모두 양호하였다.

ABSTRACT

Effects of the ratio of rubber composition on covulcanization and ozone resistance were studied in this study. Specimens used in this study were rubber compounds(specimen-A) blended with various ratio of NR, SBR, BR, IIR, and EPDM, unsaturated rubber compounds(specimen-B) with NR/BR/SBR, and saturated rubber compounds(specimen-C) with NR/IIR/EPDM. PAD adhesion specimen was prepared from vulcanizing specimen-A and B, and specimen-A and C, respectively. Using same adhesion specimen, peel strength was measured and tested ozone resistance. In specimen-A, peel strength was higher with increasing NR ratio for NR and BR contained blends. In other specimen-A containing NR and SBR, the peel strength was also increased with increasing SBR ratio. NR/BR/IIR/EPDM rubber compounds had also better adhesion property than NR/SBR/IIR/EPDM compounds. As more unsaturated rubber was blended, the peel strength was higher but ozone resistance

• 2001년 8월 25일 접수(received), 2001년 11월 14일 채택(accepted)
• 금호산업주식회사 타이어사업부 R & D center(Kumho Research and Development Center, Kwangju 506-711, S. Korea)

[†]주저자(Corresponding author): e-mail : wwlim@swan.kumho.co.kr

was worse. Optimum ratio of unsaturated and saturated rubbers for the peel strength and ozone resistance was 60/40.

KEYWORDS : RUBBER, COVULCANIZATION, OZONE RESISTANCE, ADHESION, PEEL STRENGTH

1. 서 론

타이어는 다양한 특성을 가진 고무 조성물로 구성되어 있다. 이들 고무 조성물은 높은 기계적 강도 특성과 내후성을 가지고 있으며, 특히 타이어의 사이드월(Sidewall)에 사용되는 고무 조성물은 우수한 내굴곡성과 내오존성이 동시에 요구된다.^[1] 따라서 사이드월 고무에는 내오존성이 우수한 포화 고무가 다량 포함되어 있다. 그러나 이런 포화 고무는 인접 부위의 불포화 고무와의 공가류 불량과 같은 공정 문제를 발생시킨다. 이런 공가류 불량을 해결하기 위해서 고무 블렌딩 기술, 가류 시스템 변경 등 다양한 방법이 시도되고 있다.

타이어에 사용되는 고무는 일반적으로 NR, SBR, BR, IIR, EPDM 등이 있다. 이중 NR, SBR, BR은 분자 주사슬 중에 이중 결합이 있는 불포화 고무로 유황에 의한 가류 가교 반응이 용이하고, 반면에 포화 고무인 IIR과 EPDM은 이중 결합이 거의 없어서 가류 가교 반응이 곤란하다. 고무간의 공가류 불량의 원인은 일반적으로 1차 결합력 부족, 용해도 차이, 가류 속도의 차이 등이 있다. 이런 문제를 해결하기 위한 방법으로 유황 증량, Peroxide첨가, Halogen화, 가류 촉진제 첨가등으로 계면층 결합력을 증대하여 1차 결합력 부족 문제를 해결하려는 연구 결과가 있다.^[2-5] 가소제나 오일을 첨가하여 용해도 차이를 줄여서 접착력을 향상시키는 방법도 보고되어 있다.^[6-7] 또한 가류 촉진제와 지연제 첨가나 관능기 도입으로 가류 속도를 균일화 시켜줌으로써 가류 접착력을 향상시키는 연구 결과도 보고되어 있다.^[8-11] 이렇게 분자 구조에 이중 결합이 많을수록 가교 반응은 용이하지만 반면에 열노화나 오존 노화에는 불리하다. 따라서 내오존성이 요구되는 용도에서는 포화 고무를 첨가하는 경우가 있다. 이런 경우, 가류 접착성과 내오존성이 동시에 만족되는 고무 조성이 필요하게 된다.

본 실험에서는 내오존성 특성을 유지하면서 인접 부위의 불포화 고무 및 포화 고무와의 가류 접착성을 향상 시키기 위한 최적의 고무 조성비

의 영향을 검토한 결과를 보고하고자 한다.

2. 실험

2.1. 재 료

본 실험에서는 NR, SBR, BR, IIR 및 EPDM을 각각 다양한 비율로 블렌딩 한 고무 조성물(시편A), NR/BR/SBR=50/20/30로 구성된 불포화 고무 조성물(시편B)와 NR/IIR/EPDM=55/20/25로 구성된 포화 고무 조성물(시편C)를 사용하였다. 가류 접착성이 우수한 시편B와 내노화 특성이 우수한 시편C에 대하여 가류 접착성과 내노화 특성에 미치는 고무 조성 및 조성비의 영향을 평가하기 위하여 고무의 조성과 조성비의 영향을 평가하기 위하여 고무의 조성과 조성비를 변경하여 시편A를 제조하였다. 고무 이외의 기타 조성물은 동일하다. 각 시편의 조성과 인장 물성은 각각 Table 1 및 Table 2에 나타내었다.

2.2. 접착 시편 제조 및 접착성 평가

각 시편은 Banbury Mixer(Farrel Co., USA)로 배합하여 시편A와 시편B, 시편A와 시편C를 각각 부착시킨 후 온도 160℃, 20분간 가류시켜 PAD 박리 시편을 제작하였다. 가류 조건은 Rheometer(Monsanto, USA)를 이용하여 ASTM D-2084방법으로 결정하였다. 박리 강도는 Figure 1과 같이 Instron을 이용하여 온도 20도, 상대습도 60%에서 인장 속도 100 mm/min로 측정하였다. 접착 강도 시험 후 파단면은 광학 현미경(Hirox KH2200, JAPAN)으로 관찰하였다.

2.3. 내오존성 평가

시편의 내오존성은 JIS K6301의 방법으로 Ozone Chamber에서 오존 농도 50±5 PPHM, 온도 40±2℃ 조건에서 평가하였다.

Table 1. Formulation of Various rubber Compound Specimens

Formulation (Phr)	Specimen -A		Specimen -B		Specimen -C	
		Variant				
	NR	Variant	NR	50	NR	55
	BR	Variant	BR	20	IIR	20
	SBR	Variant	SBR	30	EPDM	25
	IIR	Variant				
	EPDM	Variant				
	Carbon black	30	Carbon black	50	Clay	45.0
	Stearic acid	2.0	Stearic acid	1.5	TiO ₂	35.0
	Oil	5.0	Oil	4.0	Stearic acid	1.5
	ZnO	3.0	ZnO	3.0	Oil	4.0
	Sulfur	2.1	Sulfur	1.8	ZnO	5.0
	Accelerator	0.8	Accelerator	0.85	Sulfur	2.75
					Accelerator	1.2

Table 2. Tensile properties of various rubber compound specimens

No.	Specimen-A												Specimen-B	Specimen-C
	NR/BR ratio change				NR/SBR ratio change				NR/IIR&EPDM ratio change					
	00	01	02	03	04	05	06	07	08	09	10	11		
NR (phr)	70	50	20	0	70	50	20	0	85	60	60	40	50	55
BR (phr)	0	20	50	70	×	×	×	×	×	×	×	×	20	
SBR (phr)	×	×	×	×	0	20	50	70	×	×	×	×	30	
IIR (phr)	20	←	←	←	←	←	←	←	10	20	30	40		20
EPDM (phr)	10	←	←	←	←	←	←	←	5	20	10	20		25
NR:BR	1:0	5:2	2:5	0:1										
NR:SBR					1:0	5:2	2:5	0:1						
IIR:EPDM	2:1	2:1	2:1	2:1	2:1	2:1	2:1	2:1	2:1	1:1	3:1	2:1		
NR:IIR&EPDM	7:3	7:3	7:3	7:3	7:3	7:3	7:3	7:3	8.5:1.5	6:4	6:4	4:6		
Hardness(Shore A)	47	48	48	47	49	49	50	47	47	50	49	49	51	50
300%M(kgf/cm ²)	60.9	55.8	50.2	39.8	61.4	57.5	57	46.7	63.4	59.9	60.1	52.1	73	46
T.S.(kgf/cm ²)	195.5	166	133.6	89.1	192.7	185.6	160.3	127.6	234.2	171	178	145.3	176	152
E.B(%)	609.9	612.2	623.3	535.3	603.3	629.8	615.5	629	620.9	584.9	602	626.8	585	620

3. 결 과

3.1. NR/BR ratio의 영향

시편A에서 IIR과 EPDM의 함량이 30 phr로 일정하게 하고 NR/BR 함량비만을 변경하였을 경우, NR 비율이 높을수록 인장 강도, 300% 모듈러스(300% 인장시 시편에 가해진 하중으로 고무에서 모듈러스 대응으로 주로 사용함) 등 인장 물성이 증가하였다. 이 원인은 NR이 BR보다 분

자량이 크고 분자간 Entanglement수가 많기 때문이다.

상기와 같이 NR/BR 함량비가 서로 다른 시편 A를 불포화 고무로 이루어진 시편B와 포화 고무가 다량 함유된 시편C를 각각 가류 접착 시킨 후 박리 접착 강도를 측정하였다. 그 결과를 Figure 2에 나타내었다. NR함량이 증가할수록 박리 강도는 증가하는 경향을 보였다. 또한 시편 B와의 박리강도가 시편C와의 박리강도보다 높았다. 이것은 불포화 고무를 함유하고 있는 시편A가 포화 고무를 함유하고 있는 시편C보다 불포화 고무를

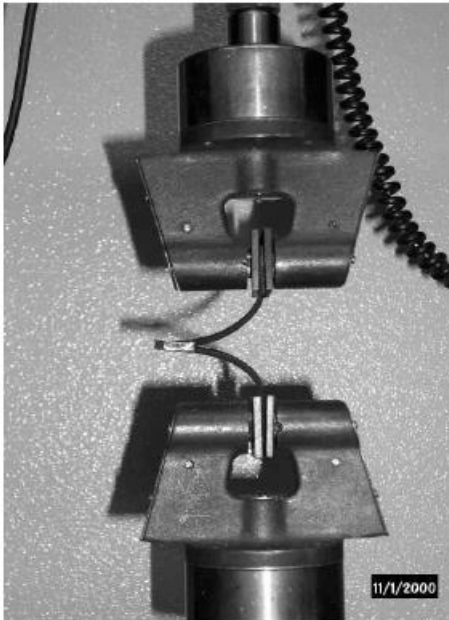


Figure 1. PAD adhesion specimen and peel testing method.

함유하고 있는 시편B에 대해서 공가류 접착 특성이 우수하기 때문이다. 즉 불포화 고무를 함유하고 있는 고무끼리의 공가류 접착에서는 접착 계면에서 유향에 의한 불포화 고무끼리의 화학적 결합이 용이하기 때문이다. 반대로 불포화 고무와 포화 고무를 공가류 접착 계면에서는 불포화 고무와 포화 고무가 공가류되기 보다, 불포화 고무 내에서 분자와 분자간 가교가 먼저 일어나고 동시에 접착 계면에서는 공유 결합이 거의 일어나지 않는다. 따라서 시편A와 시편C의 접착 강도가 시편A와 시편B의 접착 강도보다 낮아지게 된다.

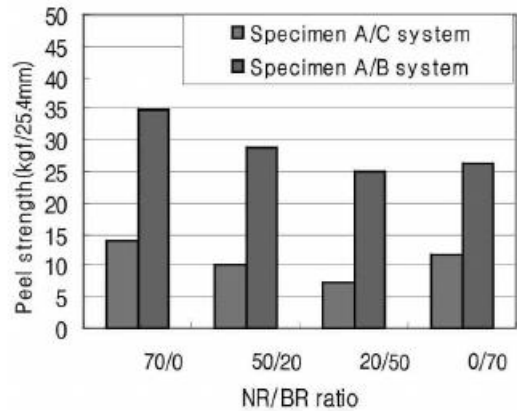


Figure 2. Effect of the NR/BR ratio of specimen-A on peel strength for specimen-A/B and A/C system.

이런 결과를 접착 시험 후 파단면을 관찰하여도 확인할 수 있다(Figure 3). Figure에서 알 수 있듯이 박리 강도가 높을수록 응집 파괴가 우세하고, 박리 강도가 낮을수록 계면 파괴가 우세하다.

그러나 BR 함량이 70 phr 첨가될 경우 박리 강도가 다소 증가하게 되는데, 그 이유는 명확하지 않으나 시편A와 시편B의 가류 접착 과정에서 NR 분자간의 가교 및 entanglement는 유지하면서 BR과 SBR간의 친화성이 증대되어 박리 강도가 증가된 것으로 생각된다. 여기에 대해서는 추가적인 실험을 통해 분자 레벨에서의 분석이 요구된다.

3.2. NR/SBR ratio의 영향

NR/SBR 함량비가 서로 다른 시편A를 불포화 고무로 이루어진 시편B와 포화 고무가 다량 함유

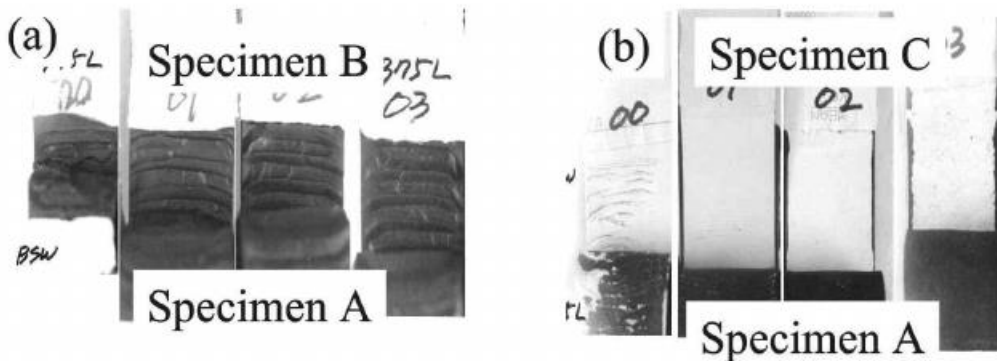


Figure 3. Fracture surface morphology for specimen-A/B and A/C system.

된 시편C를 각각 가류 접착 시킨 후 박리 접착 강도를 측정하였다. 그 결과를 Figure 4에 나타내었다.

시편B와의 접착력을 보면, NR에 SBR을 증량 시킬 수록 박리 강도가 거의 유사한 값을 가지게 되나, SBR 만 사용할 경우에는 박리 강도가 감소하는 경향을 보이고 있다. 이것은 시편A의 고무 조성과 시편B의 친화성과 파괴가 어느쪽 시편에서 발생하느냐와 관계가 있다. Figure 5는 각 시편의 파단면 사진을 나타낸 것인데, NR에 SBR을 증량하여 혼합하면 박리강도가 거의 유사한 수준을 보이는데, 이것은 SBR을 증량할수록 시편B와의 친화성이 증대되어 계면 접착력이 우수하여지고 이 결과 시편 B중에서 주로 응집 파괴가 일어나기 때문이다. 만약에 시편A중에서의 응집 파괴가 주로 발생하였다면, SBR 이 증가할수록 박리 강도는 감소하여야 할 것이다. 그리고

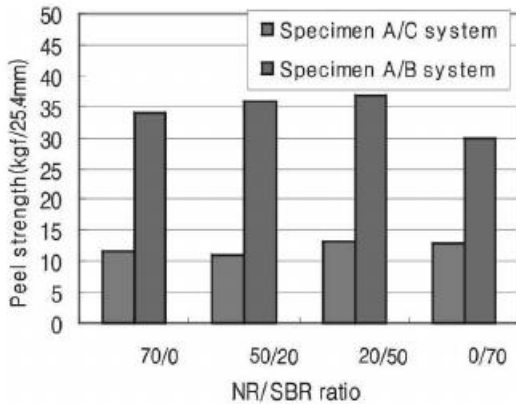


Figure 4. Effect of the NR/SBR ratio of specimen-A on peel strength for specimen-A/B and A/C system.

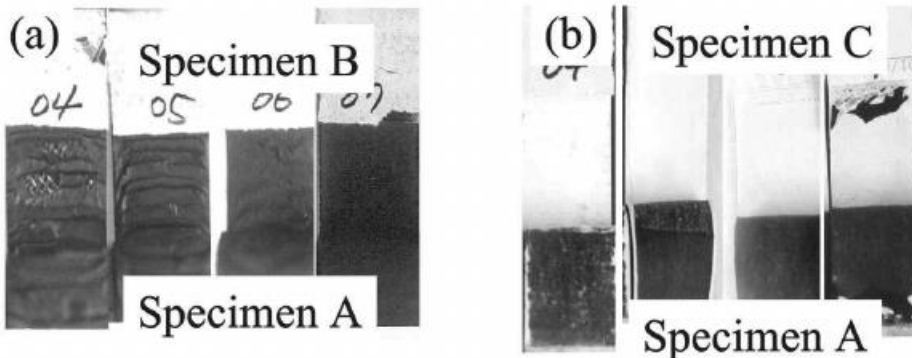


Figure 5. Fracture surface morphology for specimen- A/B and A/C system.

SBR만 사용하였을 경우에는 시편B와의 친화성이 감소하여 주로 계면에서 파괴가 발생되어 박리 강도가 하락한 것으로 판단된다.

시편C와의 접착력을 보면, NR/SBR ratio에 상관없이 거의 일정하다. 파단면 사진에서도 알 수 있듯이, 불포화 고무인 시편A와 포화 고무가 다량 함유된 시편C는 서로 친화성이 떨어져 주로 계면에서 접착 파괴가 발생하였기 때문에 박리 강도가 거의 일정하였다.

3.3. NR/IIR&EPDM ratio 영향

NR/IIR&EPDM 함량비가 서로 다른 시편A를 불포화 고무로 이루어진 시편B와 포화 고무가 다량 함유된 시편C를 각각 가류 접착 시킨 후 박리 접착 강도를 측정하였다. 박리 강도 결과와 파단면 사진을 각각 Figure 6과 7에 나타내었다.

시편B와의 접착력을 보면, NR/IIR&EPDM ratio가 60/40인 경우가 박리 강도가 높았다. 또한 시편 C와의 접착력 평가에서도 유사한 경향을 보였다. 이것은 시편A의 조성비가 시편 C의 조성비와 유사할 때(시편B와는 NR함량이 유사할 때), 두 계면간의 친화성이 높아져 박리 강도가 높아지기 때문이다. 이 결과를 반영하듯이, 박리 강도가 높은 경우에는 응집 파괴가 우세하고, 박리 강도가 낮은 경우는 계면 파괴가 우세한 것을 파단면 관찰을 통해서 확인할 수 있다.

3.4. 고무 조성별 내오존 특성

내오존성은 접착 특성과 함께 타이어의 중요 요구 특성이다. 타이어는 사용 환경이 대기에 노

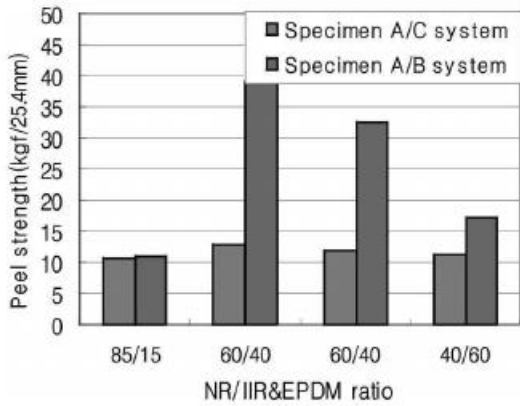


Figure 6. Effect of the NR/IIR&EPDM ratio of specimen-A on peel strength for specimen-A/B and A/C system.

출되어있고 가혹한 조건에서 사용되기 때문에 내오존성이 우수해야 한다. 이러한 요구 성능을 만족시키기 위해서 이중 결합이 적은 포화 고무를 사용해야 하지만, 포화 고무를 다량 사용할 경우, 공기류 집착 불량이라는 문제가 발생되기 때문에 실제 타이어에서는 접착 특성과 내오존성이 최적화된 고무 조성물을 사용해야 한다.

본 실험에 사용된 시편A의 내오존 결과를 Figure 8에 나타내었다. 본 실험에 사용된 고무 조성비 범위에서 IIR과 EPDM이 함량이 많을수록 내오존성이 우수하였고(No. 09~11참조), IIR과 EPDM을 동시에 사용할 경우, EPDM 함량이 많을수록 내오존성이 우수하였다(No. 09참조). 또한 포화 고무인 IIR과 EPDM의 총함량을 동일하게 하고 불포화 고무 조성을 변화시킬 경

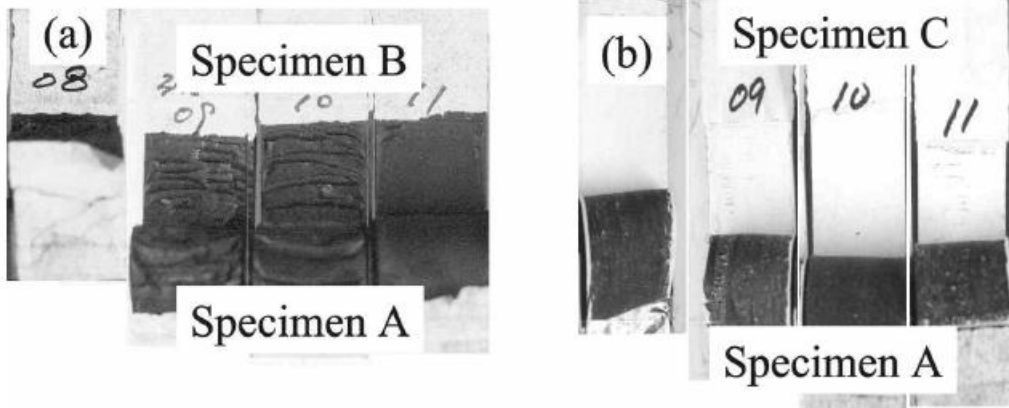


Figure 7. Fracture surface morphology for specimen- A/B and A/C system.



Figure 8. Ozone resistance according to various rubber composition for specimen-A.

우, SBR을 첨가하는 것이 내오존성이 우수하였다(No.7 참조). 본 시험 조건에서는 불포화 고무와 포화 고무 조성비가 60:40 이면서 포화 고무인 IIR과 EPDM이 1:1인 경우가 가류 접착성과 내오존성을 동시에 만족시키는 고무 조성물이다.

4. 결 론

타이어에는 각 부위별 요구 특성이 맞게 불포화 고무 조성물과 포화 고무 조성물을 동시에 사용하게 된다. 그러나 이런 고무 조성물이 인접하여 사용될 경우, 두 고무 조성물간의 친화성이 약하여 공가류 접착력이 하락하는 문제가 발생된다. 가류 접착력을 향상시키기 위해서는 불포화 고무를 사용해야 되지만, 이런 경우에는 내오존성에 문제가 발생된다. 반대로 내오존성을 향상시키기 위해서 포화 고무를 다량 사용할 경우 가류 접착성에 문제가 발생된다. 이렇게 가류 접착성과 내오존성은 서로 양립되는 특성이 있기 때문에 실제 사용 조건에서는 이 두 특성이 동시에 만족하는 최적 조건을 찾아야 한다.

참 고 문 헌

1. J. E. Mark, B. Erman, F. R. Eirich, "Science and Technology of Rubber" 2nd edition, 675 (1994).
2. 尹在龍, 塚原安久, 鞠谷信三, *日ゴム協*, 66(7), 495 (1993).
3. 尹在龍, 鞠谷信三, *日ゴム協*, 67(12), 862 (1994).
4. R. L. Zapp, *Rubber. Chem. Technol.*, 49, 112 (1976).
5. 山下晋三, *日ゴム協*, 57(8), 509 (1984).
6. 奥本忠興, 岩佐忠信, 金原敏勝, 横井 宏, 松本恒隆, 山下晋三, *日ゴム協*, 57(1), 31 (1984).
7. 八尾照隆, *日ゴム協*, 69(4), 298 (1996).
8. 尾之内千夫, 稻垣慎二, 岡本弘, 古川淳二, *日ゴム協*, 68(7), 489 (1995).
9. 隠塚裕之, 秋葉光雄 *日ゴム協*, 69(4), pp (1996).
10. R. J. Hopper, *Rubber. Chem. Technol.*, 49(2), 341 (1976).
11. R. T. Morrissey, *Rubber. Chem. Technol.*, 44, 1025 (1971).